



RÖMPP CHEMIE LEXIKON

9., erweiterte
und neu-
bearbeitete
Auflage

Herausgeber

Prof. Dr. Jürgen Falbe Düsseldorf
und

Prof. Dr. Manfred Regitz Kaiserslautern

Bearbeitet von zahlreichen Fachkollegen
Zentralredaktion: Dr. Elisabeth Hillen

Mit einem Nachwort der Herausgeber

Gesamtregister aus den Bänden 1–6:

- Summenformeln
- Übersetzungen in vier Sprachen

RECEIVED
MAY 22 2003
GROUP 1700



Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York

der von sämtlichen Ionen in der gleichen Zeit transportierten Elektrizitätsmenge. Für einen binären Elektrolyten, dessen Ionen ähnliche Größe besitzen (z. B. KCl), gilt – bei großer Verdünnung – folgende Beziehung zwischen den \bar{U}_+ u. den Ionenbeweglichkeiten u_- der Anionen u. u_+ der Kationen:

$$t_- = \frac{u_-}{u_- + u_+} \quad t_+ = \frac{u_+}{u_- + u_+}$$

Sind mehrere Ionenarten (i) am Stromtransport beteiligt, so setzt sich die Gesamtstromdichte \bar{J} additiv aus den Einzelstromdichten \bar{J}_i u. den \bar{U}_i t_i zusammen

$$\bar{J} = \sum_i \bar{J}_i = \sum_i t_i \bar{U}_i$$

Das entsprechende gilt auch für die Gesamtleitfähigkeit σ u. die Teilleitfähigkeit σ_i . Die Definition für die \bar{U}_i t_i

$$t_i = \frac{j_i}{j} = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad \text{mit} \quad \sum_i t_i = 1.$$

Man erkennt, daß die Wanderung der unter- und übertransportierten Ionen durch den Elektrolyten wegen der mittransportierten Solvathüllen wesentlichen Konzentrationsänderungen führt, die die Überföhrungs-zahlen verfälschen; letztere erfordern also eine Korrektur der sog. *Hittorfschen* \bar{U}_i . Experimentell lassen sich die \bar{U}_i aus den während der Elektrolyse an der Anode u. Kathode auftretenden Konzentrationsänderungen bestimmen. Die Definition der \bar{U}_i ist von Bedeutung für das Verständnis der elektrochem. Vorgänge (bes. der *elektrochem. Transportnummern. Meßverf. zur Bestimmung der \bar{U}_i s. Tab. von \bar{U}_i von Ionen in festen Leitern wie z. B. NaCl, KCl, KBr, PbI₂, CuCl, Cu₂O, FeO, FeS, TiO₂, CuI bei verschiedenen Temp. s. Lit.² – *E* transport number – *F* nombre de transport – *I* numero di trasporto

¹ Kohlrausch, Praktische Physik 1, S. 857, Stuttgart: Deutscher 1985. ² Kohlrausch, Praktische Physik 3, S. 300 ff., Deutscher 1986.

Benisek u. Traore, Transfer Coefficients in Electrochemistry, London: Academic Press 1971 • Lex. Phys., III • Weissberger u. Rossiter, Electrochemical Methods (2. Aufl.), S. 205–296, New York: Wiley 1971 • Elektrochemie, Transport.

Übergangselemente s. Übergangsmetalle.

Übergangsmatrixelement. Begriff der *Quantenmechanik mit dem ein Übergang von dem Ausgangszustand ψ_1 (für *E* initial), in den Endzustand ψ_2 (od. ψ_2 für *E* final) beschrieben wird.

$R_{12} = \langle \psi_1 | \bar{M} | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \bar{M} \psi_2 d\tau$
Übergangsoperator, $d\tau$ = Vol.-Element (d. h. Integration, erfolgt über den Raum), ψ_1^* = komplex konjugierte Wellenfunktion zu ψ_1 . Die Übergangswahrscheinlichkeit *W* ist das Betragsquadrat des \bar{U} .

$$W = |\langle \psi_1 | \bar{M} | \psi_2 \rangle|^2$$

Elektr. Dipolübergängen, z. B. der Absorption od. Emission von Licht ist der Übergangsoperator durch $\bar{M} = e \bar{r}$ gegeben; *e* = elektr. Ladung, \bar{r} = Ortsoperator. Da die *Parität von \bar{r} gleich -1 ist, müssen die Wellenfunktionen ψ_1 u. ψ_2 unterschiedliche Symme-

trien besitzen, damit das Integral u. somit das \bar{U} von Null verschieden ist. Für Fälle von $R=0$ wird der Übergang als *verboten* bezeichnet, für $R \neq 0$ als *erlaubt*. Mit Hilfe der *Auswahlregeln faßt man zus., in welchen Quantenzahlen sich die beteiligten Niveaus ψ_1 u. ψ_2 unterscheiden müssen, damit $R \neq 0$ gilt. Bei Mol. spaltet man \bar{M} gemäß $\bar{M} = \bar{M}_e + \bar{M}_n$ auf in einen Teil, \bar{M}_e , der auf die Elektronen u. einen Teil, \bar{M}_n , der auf die Kerne wirkt. Kann im Rahmen der *Born-Oppenheimer-Näherung die Wellenfunktion ψ als Prod. $\psi = \psi_{\text{elektr.}} \cdot \psi_{\text{vib.}} \cdot \psi_{\text{rot.}}$ eines elektron., eines vibron. u. eines Rotations-Anteils geschrieben werden, so spaltet sich auch das \bar{U} in ein Prod. auf:
 $R = \int \psi_{\text{vib.1}}^* \cdot \psi_{\text{vib.2}} \cdot d\tau_n \cdot \int (\psi_{\text{elektr.}}^* \cdot \psi_{\text{rot.}}) \cdot \bar{M}_e \psi_{\text{elektr.}} \psi_{\text{rot.}} d\tau_e$.

Das erste Integral wird als Überlapp-Integral bezeichnet u. ergibt als Betragsquadrat den *Franck-Condon-Faktor*, während die Rotationsabhängigkeit im zweiten Integral durch den *Hänl-London-Faktor* zusammengefaßt wird. – *E* transition moment – *I* elemento matricale di transizione

Lit.: Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I Spectra of Diatomic Molecules, New York: Van Nostrand 1950 • Hollas, High Resolution Spectroscopy, London: Butterworth 1982 • Klessinger u. Michl, Lichtabsorption u. Photochemie organischer Moleküle, Weinheim: VCH Verlagsges. 1989 • Lefebvre-Brion u. Field, Perturbation in the Spectra of Diatomic Molecules, New York: Academic Press 1986 • Weissbluth, Atoms and Molecules, S. 621 ff., New York: Academic Press 1978.

Übergangsmetalle. Nach der in der IUPAC-Regel 1.21 der Anorg. Chemie gegebenen Definition sind

Übergangselemente (tatsächlich handelt es sich ausschließlich um Metalle) solche Elemente, deren Atome eine inkomplette d-Schale haben od. die ein od. mehrere Kationen mit inkompletten d-Schalen bilden können. Zur Veranschaulichung s. Tab. bei Atombau u. Periodensystem. Demnach gehören gemäß der von der IUPAC empfohlenen Notation zu den Ordnungszahlen 21–30, in der 5. Periode Y bis Cd (39–48), in der 6. Periode La bis Hg, einschließlich der *Lanthanoide, bei denen die 4f-Schale aufgefüllt wird (Ordnungszahlen 57–80) u. in der 7. Periode Ac, die *Actinoide bis Lr (89–103) u. die folgenden Elemente (bis zum hypothet. 112), s. Transactinoide.

Im Dtsch. ist noch die Bez. **Nebengruppenelemente** (die die IUPAC-Regeln nicht kennen) synonym zu \bar{U} gebräuchlich mit Unterteilung in die Untergruppen IIIA bis VIIIA, IB u. IIB des Periodensyst., während die \bar{U} nach IUPAC durchnummeriert die Gruppen 3 bis 12 umfassen. Zur Diskussion über unterschiedliche Zuordnungen von Haupt- u. Nebengruppenelementen u. Terminologieproblemen s. Lit.¹.

Unter den \bar{U} finden sich nicht nur das wichtigste Gebrauchsmetall (Eisen), sondern auch seine Veredlungsmetalle (Stahlveredler), die mit Fe od. untereinander eine Vielzahl von *Legierungen u. *intermetallischen Verbindungen zu bilden vermögen; auch stöchiometr. Verb. der \bar{U} mit ringförmigen Strukturen sind bekannt (vgl. das Beisp. bei Eisen-organi-

schen Verbindungen). *Cluster-Verbindungen, die neben den Ü. auch *Hauptgruppenelemente enthalten, finden in letzter Zeit starkes wissenschaftliches Interesse, da v.a. die großen Cluster als Bindeglied zwischen *Molekülen u. *Festkörper angesehen werden können (Lit.²).

Da die Orbitale 4s u. 3d bzw. 5s u. 4d bzw. 6s, 4f u. 5d bzw. 7s, 6d u. 5f einander energet. eng benachbart sind (s. die Abb. bei Periodensystem), finden auch Elektronen-„Übergänge“ zwischen den Schalen sehr leicht statt, so daß die Ü. meist in mehreren Oxid.-Stufen (Wertigkeiten, s. Oxidationszahl) auftreten können: Sc, Y, La, Ac treten 2- u. 3-wertig, Ti, Zr, Hf u. Ce, Th treten 2- bis 4-wertig auf usw., u. Ru, Os können 2- bis 8-wertig in Erscheinung treten. Die Neigung der Ü. zum Wertigkeitswechsel bedingt auch die Reaktivität der Elemente in *Redoxsystemen, beispielsweise in der *Oxidimetrie (Mangano-, Titano-, Cerimetrie etc.) u. in der heterogenen *Katalyse. Da für die chem. Eig. von Elementen bes. die Elektronenkonfigurationen der äußeren Schale maßgebend sind, unterscheiden sich die Ü. innerhalb einer Periode – in der innere Schalen mit Elektronen gefüllt werden – nicht so stark voneinander wie Hauptgruppenelemente, weshalb man z.B. von Eisen-Gruppe (Fe, Co, Ni), Titan-Gruppe (Ti, V, Cr), *Platinmetallen u. *Seltenerdmetallen sprechen kann. Der Schalenaufbau mit seinen Gesetzmäßigkeiten ist auch verantwortlich für die im Vgl. mit anderen Elementen geringen *Atomradien u. -volumina.

Typ. für viele Ü. ist die Farbigkeit ihrer Verb., s. das Beisp. des Mangans. Bei Koordinationsverb., bei denen ein *Komplex-Ion je nach *Ligand verschiedene Farben zeigt, hat man die Liganden nach ihrer Ligandenfeldstärke in der sog. *Tsuchida-* od. *spektrochem. Reihe* gruppieren können: $I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < ONO^- < H_2O < EDTA < NH_3 < en < NO_2^- < CN^- < CO$. Demnach hat der Eintritt starker Liganden ($> H_2O$) Blauverschiebung (s. hypsochrom), der Eintritt schwacher Liganden ($< H_2O$) Rotverschiebung (s. bathochrom) zur Folge. Eine Erklärung für den Farbwechsel liefert die Ligandenfeldtheorie (s. dort), mit deren Hilfe sich v.a. die opt. u. magnet. Eig. von Ü.-Komplexen beschreiben lassen.

Anorg. Komplexe von der Art der *Blutlaugensalze u. der *Metallcarbonyle sind zwar schon lange bekannt, doch hat sich das Arbeitsgebiet der Ü.-Komplexe erst richtig entwickelt, seit man über die Bindungsverhältnisse etwas mehr weiß (vgl. Koordinationslehre) u. seitdem man die oft diffizilen Synth.-Probleme (Empfindlichkeit gegen O_2 , oft auch gegen N_2 , Wärme, Licht) beherrscht. Insbes. das Gebiet der Ü.-org. Verb. ist heute nahezu unüberschaubar geworden, wozu bes. die Eignung vieler derartiger Verb. als Katalysatoren der homogenen Katalyse beigetragen hat (s. z.B. Lit.³). Als Liganden in org. Ü.-Komplexen kommen nicht nur CN u. CO in Frage, sondern v.a. Olefine, Aromaten u.a. Verb. mit koordinativ verfügbaren Elektronenpaaren; Beisp. für derartige, in Einzelstichwörtern abgehandelte *Pi-

Komplexe sind die π -Allyl-Übergangsmetall-Verb., Aromaten-Übergangsmetall-Komplexe, Metallocene u.a. Sandwich-Verb., Carbonyl-Komplexe, Metallacetylacetonate u. viele andere *Metall-organische Verbindungen.

Techn. bedeutende Ü.-Komplexe sind z.B. *Ziegler-Natta-Katalysatoren zur Olefin-Polymerisation. Andere Katalysatortypen dienen zur Sauerstoff-Übertragung od. *Stickstoff-Fixierung, u. im biol. Geschehen spielen viele Ü. (nicht nur als *Spurenelemente) aufgrund ihrer Neigung zum Wertigkeitswechsel u. zur Komplexbildung eine Rolle, z.B. in Enzymsystemen. Über Fortschritte auf dem Gebiet der Ü.-Chemie kann man sich anhand der Jahresrückblicke (z.B. Lit.⁴) informieren; zur NMR s. Lit.⁵ – E transition metals – F métaux de transition – I metalli di transizione – S metales de transición

Lit.: ¹Chem. Unserer Zeit 20, 111–116 (1986). ²Angew. Chem. 98, 57–77, 843–850 (1986); Adv. Organomet. Chem. 24, 87–130 (1985). ³Chem. Ztg. 109, 63–75, 203–213 (1985). ⁴Nachr. Chem. Tech. Lab. 38, 186–201 (1990); 39, 113–131 (1991); 40, 111–117 (1992). ⁵Chem. Rev. 87, 1299–1312 (1987); Prog. Inorg. Chem. 33, 393–508 (1985). allg.: Carlin u. van Duijneveldt, Magnetic Properties of Transition Metal Compounds, Berlin: Springer 1977; Collman et al., Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, Oxford: Univ. Press 1987; Crabtree, The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, New York: Wiley 1988; Douglas u. Saito, Stereochemistry of Optically Active Transition Metal Compounds (ACS Symp. Ser. 119), Washington: ACS 1980; Farrell, Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents, Hingham MA: Kluwer 1989; Gülich et al., Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Berlin: Springer 1978; Harrington, Transition Metals in Total Synthesis, New York: Wiley 1990; Johnson, Transition Metal Clusters, New York: Wiley 1980; Kung, Transition Metal Oxides Surface Chemistry and Catalysis, Amsterdam: Elsevier 1989; Martell u. Sawyer (Hrsg.), Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals, New York: Plenum 1983; Masters, Homogeneous Transitionmetal Catalysis, London: Chapman & Hall 1980; Motizuki, Structural Phase Transitions in Layered Transition Metal Compounds, Dordrecht: Reidel 1986; Müller u. Diemann, Transition Metal Chemistry, Weinheim: Verl. Chemie 1981; Parshall, Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes, New York: Wiley 1980; Prog. Solid State Chem. 13/3, 193–283 (1981); Quirk (Hrsg.), Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Cambridge: Univ. Press 1988; Rhodes, Physics of Transition Metals, Bristol: Hilger 1981; Schubert et al., Transition Metal Carbene Complexes, Weinheim: Verl. Chemie 1983; Seddon (Hrsg.), Transition Metal Chemistry Review, Amsterdam: Elsevier (jährlich); Veillard, Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry, Dordrecht: Reidel 1986; Vonsovsky et al., Superconductivity of Transition Metals, Their Alloys and Compounds, Berlin: Springer 1982; Yamamoto, Organotransition Metal Chemistry, New York: Wiley 1986. – Zeitschrift: Transition Metal Chemistry, London: Chapman and Hall (seit 1975) s.a. Koordinationslehre, Metalle, Metallorganische Verbindungen u.a. Textstichwörter sowie die einzelnen Übergangsmetalle.

Übergangsmetall-Komplexe. Bez. für Koordinationsverb. der *Übergangsmetalle, die in der Regel in Einzelstichwörtern (π -Allyl-Übergangsmetall-Verb.,

Aromate
komplex
sind, s.
haben ei
bewirkt,
Hilfe vo
Reaktio:
complex
metalli d
transició
Lit.: Dav
non to O
Heck, Pal
1985; M
196; Weir
non Meta
sauerländ
plex u. N
Übergar
*Quante
steht ma
heit, mi
Symbol
ren Zust
hängiger
Fermi
ist h ida
Matrixei
Operato
Absorpt
u. ist
Energiei
dauer r
allen n
SW
ity – F
transizic
Lit.: G
McGraw
Übergar
*Reakti
lekulare
zwei At
transien
(andere
Reakti
net wir
Atome,
Dimensi
Lebensd
Die The
abgek:
Reaktio
plexes a
zurück
*Wigne
tionsges
A + BC
die (kar